



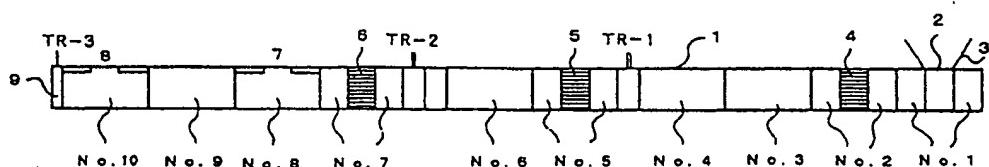
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08F 291/00, 265/06 // (C08F 291/00, 220:14) (C08F 265/06, 220:14)	A1	(11) 国際公開番号 WO99/65964 (43) 国際公開日 1999年12月23日(23.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02664 (22) 国際出願日 1998年6月17日(17.06.98) (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 松田 薫(MATSUDA, Kaoru)[JP/JP] 牧野英顯(MAKINO, Hideaki)[JP/JP] 〒739-0606 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima, (JP) (74) 代理人 弁理士 若林 忠, 外(WAKABAYASHI, Tadashi et al.) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: IMPACT-RESISTANT ACRYLIC POLYMER PELLETS AND PROCESS FOR PRODUCING THEM

(54) 発明の名称 耐衝撃性アクリル系重合体ペレットおよびその製造方法



(57) Abstract

Impact-resistant acrylic polymer pellets comprising an acrylic multi-layer structure polymer having at least one rubbery elastomer layer (α) as an inner layer and a hard polymer layer (β) prepared from mainly methyl methacrylate as the outermost layer, wherein the amount of acetone-insolubles including the rubbery elastomer layer (α) is 70 to 97 % by weight per unit weight of the pellet; and a process for producing them. The pellets are excellent in handleability and have a high rubbery elastomer content.

内層として少なくとも一つのゴム状弹性体層（ α ）を有し、最外層としてメチルメタクリレートを主成分とする硬質重合体層（ β ）を有するアクリル系多層構造重合体を含んで成り、ゴム状弹性体層（ α ）を含むアセトン不溶部の含量がペレット単位重量あたり70～97重量%である耐衝撃性アクリル系重合体ペレット、およびその製造方法が開示される。このペレットは、ハンドリング性に優れ、且つ、ゴム状弹性体の含量が多い。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A E	アラブ首長国連邦	D M	ドミニカ	K Z	カザフスタン	R U	ロシア
A L	アルバニア	E E	エストニア	L C	セントルシア	S D	スードアン
A M	アルメニア	E S	スペイン	L I	リヒテンシュタイン	S E	スウェーデン
A T	オーストリア	F I	フィンランド	L K	スリ・ランカ	S G	シンガポール
A U	オーストラリア	F R	フランス	L R	リベリア	S I	スロヴェニア
A Z	アゼルバイジャン	G A	ガボン	L S	レソト	S K	スロヴァキア
B A	ボズニア・ヘルツェゴビナ	G B	英国	L T	リトアニア	S L	シエラ・レオネ
B B	ベルバドス	G D	グレナダ	L U	ルクセンブルグ	S N	セネガル
B E	ベルギー	G E	グルジア	L V	ラトヴィア	S Z	スワジランド
B F	ブルギナ・ファソ	G H	ガーナ	M A	モロッコ	T D	チエード
B G	ブルガリア	G M	ガンビア	M C	モaco	T G	トーゴー
B J	ベナン	G N	ギニア	M D	モルドavia	T J	タジキスタン
B R	ブラジル	G W	ギニア・ビサオ	M G	マダガスカル	T Z	タンザニア
B Y	ベラルーシ	G R	ギリシャ	M K	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	T M	トルクメニスタン
C A	カナダ	H R	クロアチア	M L	共和国	T R	トルコ
C F	中央アフリカ	H U	ハンガリー	M N	マリ	T T	トリニダッド・トバゴ
C G	コンゴ	I D	インドネシア	M R	モンゴル	J A	ウクライナ
C H	スイス	I E	アイルランド	M R	モーリタニア	J G	ウガンダ
C I	コートジボアール	I L	イスラエル	M W	マラウイ	J S	米国
C M	カメールーン	I N	インド	M X	メキシコ	J Z	ウズベキスタン
C N	中国	I S	アイスランド	N E	ニジエール	V N	ヴィエトナム
C R	コスタ・リカ	I T	イタリア	N L	オランダ	Y U	ユゴースラビア
C U	キューバ	J P	日本	N O	ノルウェー	Z A	南アフリカ共和国
C Y	キプロス	K E	ケニア	N Z	ニュージーランド	Z W	ジンバブエ
C Z	チェコ	K G	キルギスタン	P L	ポーランド		
D E	ドイツ	K P	北朝鮮	P T	ポルトガル		
D K	デンマーク	K R	韓国	R O	ルーマニア		

明細書

耐衝撃性アクリル系重合体ペレットおよびその製造方法

技術分野

本発明は、ハンドリング性に優れ且つゴム状弾性体の含量が多い耐衝撃性アクリル系重合体ペレットおよびその製造方法に関する。

背景技術

メタクリル系樹脂は、優れた耐候性、光沢および透明性を有しているが、一方では耐衝撃性が低いという欠点を有している。そこで、耐候性を保持したまま耐衝撃性を付与する手段として、アクリル系エラストマーの導入が挙げられる。例えば、ゴム状重合体と硬質重合体の2層からなるアクリル系2層構造重合体や半ゴム状重合体とゴム状重合体と硬質重合体の3層からなるアクリル系3層構造重合体を、メタクリル系樹脂に配合する方法が知られている（米国特許第3,808,180号、同3,843,753号、同4,730,023号、特開昭62-230841号公報）。

このようなアクリル系多層構造重合体は、乳化重合法で製造されたアクリル系多層構造重合体のラテックスを凝固し、脱水、乾燥して得られる粉体状のものである。一方、ゴム成分を含む含水重合体の混合物を圧搾脱水押出機に供給し、バレル内で脱水、混練、溶融した後、バレルの解放端からフレーク状粉体として取り出す製造方法も知られている（特開平4-139202号公報）。

また、本発明者等は、比較的硬質なアクリル系多層構造重合体に関し、その乾燥効率に優れた凝固粉の粉体構造について検討した結果、凝固粉が特定の空隙構造を持ち、且つ微粉の割合が比較的少ないものが圧搾脱水押出機等の乾燥方法に適し、その乾燥効率が優れていることを見い出した。即ち、アクリル系多層構造重合体の乳化ラテックスを凝固して、得られる凝固粉のうち粒径 $212\mu\text{m}$ 以下の微粉の割合が40重量%以下であり、且つ、凝固粉を乾燥した後の水銀圧入法で測定した孔径 $5\mu\text{m}$ 以下の空隙体積が乾燥単位重量当たり0.7cc以下であ

るような粉体が圧搾脱水押出機等の乾燥方法に適しており、この粉体を用いて圧搾脱水押出機により顆粒状のアクリル系多層構造重合体が得られる（特開平8—245854号公報：米国特許第5,521,252号）。

アクリル系多層構造重合体とメタクリル系樹脂とを含んで成る耐衝撃性アクリル系樹脂組成物は、粉体状または顆粒状のアクリル系多層構造重合体と、懸濁重合法により得られるメタクリル系重合体ビーズまたは塊状重合法で得られるメタクリル系重合体ペレットとを混合し、押出機を用いて溶融、可塑化させ、先端のダイスから連続的に押し出し、押出された溶融ストランドを切断することによって、ペレット状物として得られる。

しかしながら、この方法では、粉体状のアクリル系多層構造重合体を用いる場合は、メタクリル系樹脂とのブレンド時に粉塵の飛散があり、作業性が悪いという問題がある。また、顆粒状のアクリル系多層構造重合体を用いる場合は、粉塵の飛散等に関して粉体を用いる場合よりもやや改善されるが、まだ充分に改善されたとはいえない。そのため、アクリル系多層構造重合体はハンドリング性に優れたペレット形状であることが望ましい。

一方、アクリル系多層構造重合体とメタクリル系樹脂との組成物からなるペレットをマスターペレットとして使用し、メタクリル系樹脂に対してこのマスターペレットを少量添加することによって耐衝撃性アクリル系樹脂を製造可能な技術に対する要求がある。この要求を満足させるためにはゴム状弾性体の含量が多いアクリル系多層構造重合体またはマスターペレットの提供が必要である。

しかしながら、従来の粉体状または顆粒状のアクリル系多層構造重合体とメタクリル系樹脂とを混合して、通常の押出機を用いて押し出すペレットの製造方法では、ゴム状弾性体の含量が40～50%程度以上の場合に、ストランドの吐出が不安定になりやすく、また、熱劣化による着色や物性の低下を伴うなどの品質的な問題があった。即ち、先行文献の実施例中においてアクリル系多層構造重合体を含むペレット（またはマスターペレット）として具体的に記載されている例としては、ゴム状弾性体の含量が30%（特開昭62-230841号公報）や17.5%（特開平5-17654号公報）の比較的ゴム含量が少いものに過ぎず、ゴム状弾性体の含量が50%以上のものは皆無である。

ところで、ゴム成分を含むペレットの製造技術としては、耐衝撃性樹脂の一つであるA B S系樹脂において、例えばジエン系ゴム状重合体にビニル単量体を乳化グラフト重合してなるグラフト重合体ラテックスを凝固して得られる重合体スラリーを直接圧搾脱水押出機に供給し、バレル内で脱水、混練、溶融、可塑化して、該押出機の先端のダイスからストランド状で連続的に押出し、これを切断してペレット状のA B S系樹脂を製造する方法が知られている。また、この重合体スラリーと懸濁または塊状重合法により得られたビニル系重合体スラリーとの混合物を圧搾脱水押出機に供給し、前述と同様にしてペレット状のA B S系樹脂を製造する方法も知られている（特公昭59-37021号公報）。

しかしながら、A B S系樹脂はメタクリル系樹脂とは溶融特性が著しく異なるので、このような圧搾脱水押出技術は、A B S系樹脂のような比較的溶融しやすい軟質な重合体には適しているが、アクリル系重合体のような硬質な重合体には不向きとされてきた。

即ち、アクリル系多層構造重合体では、メタクリル系樹脂本来の光沢および透明性を犠牲にすることなく耐衝撃性を付与させるためには、アクリル系多層構造重合体中のアルキルアクリレート等のゴム状成分の含有割合を少なくし、メタクリル酸アルキルエステルなどの硬質成分の割合を比較的多くすることが必要である。なぜならゴム状成分の割合が比較的多い場合は、温度に対する屈折率の変化が大きくなり光学特性が損なわれるからである。したがって、このようなアクリル系多層構造重合体は必然的に硬質状のものになり、凝固時に乳化ラテックス中のポリマー粒子同士の融着が起こり難くなり、回収した湿润状での重合体の含水率が比較的高くなりやすい傾向がある。

次に、耐衝撃性アクリル系樹脂の実用的な用途についてみると、耐衝撃性アクリル系樹脂は、成形外観が良好で耐衝撃性を備えているために看板や自動販売機の前面板、自動車用バイザー等に幅広く用いられており、耐候性をはじめとする要求性能はますます高度になってきている。そのため、一般にはアクリル系多層構造重合体とメタクリル系樹脂とを混合して組成物を製造する際に、さらに有機系安定剤を添加し、外観や耐候性を一層向上させる方法を採用している。このような方法では、使用する安定剤の種類が多い場合は多大な労力を要し生産効率が

低下し製品コストの上昇を招くこと、また、安定剤添加時の環境が汚染されてい
る等の場合によっては、得られるアクリル系樹脂組成物を汚染しその性能を低下
させることなどの問題点がある。そのため、有機系安定剤が予め添加された耐衝
撃性アクリル系重合体が望まれている。即ち、ゴム状弾性体の含量が多いマスター
ペレットには、場合によっては有機系安定剤が添加されていることが好ましい。
即ち、従来はアクリル系多層構造重合体を含むゴム含量が多いマスターペレッ
トを提供可能な技術は知られていない。

発明の開示

本発明の目的は、ハンドリング性に優れ、且つ、ゴム状弾性体の含量が多いペ
レット形状の耐衝撃性アクリル系重合体を提供することにある。

本発明の更なる目的は、作業性に優れ、しかも製造工程が著しく簡略化される
ため、樹脂を汚染させることなく、ペレット形状の耐衝撃性アクリル系重合体を
生産性よく、低コストで製造できる方法を提供することにある。

本発明者は、前述の圧搾脱水押出機を用いたアクリル系多層構造重合体の粉体
の乾燥技術（特開平8-245854号公報：米国特許第5,521,252号）
を更に改良して、アクリル系多層構造重合体を特定の方法で溶融、可塑化させペ
レット状にすることにより、ゴム状弾性体の含量が多いマスターペレットを製造
できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の目的は、内層として少なくとも一つのゴム状弾性体層
(α) を有し、最外層としてメチルメタクリレートを主成分とする硬質重合体層
(β) を有するアクリル系多層構造重合体を含んで成り、ゴム状弾性体層 (α)
を含むアセトン不溶部の含量がペレット単位重量あたり70～97重量%である
耐衝撃性アクリル系重合体ペレットにより達成できる。

特に、本発明の耐衝撃性アクリル系重合体においては、ゴム状弾性体層 (α)
が、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート40～90重量%
およびこれらと共に重合可能な1つのビニル基を有する単官能性单量体10～60
重量%からなる单量体混合物100重量部、グラフト交叉剤0.1～10重量部、
並びに、少なくとも2つのビニル基を有する多官能性架橋剤0.1～10重量部

を重合して得られる重合体で構成され、硬質重合体層（ β ）が、炭素数4以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート60～100重量%およびこれらと共に重合可能な不飽和単量体0～40重量%からなる単量体または単量体混合物を重合して得られる重合体で構成されていることが好適である。

また、本発明の更なる目的は、本発明の耐衝撃性アクリル系重合体ペレットを製造するための方法であって、ゴム状弾性体を含むアクリル系多層構造重合体の乳化ラテックスを凝固して得られる含水重合体（X）であって、乾燥後に粒径212 μm以下の微粉の割合が40重量%以下であり且つ乾燥後に水銀圧入法で測定した孔径5 μm以下の空隙体積が乾燥単位重量1 g当たり0.7 ml以下であるアクリル系多層構造重合体を与える含水重合体（X）、または、含水重合体（X）と、リン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物およびヒンダードアミン系化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の有機系安定剤（Y）との混合物を、少なくとも1つの脱水用スリットを有する脱水部、含水重合体（X）から液状物を除去するための圧搾部、および、気化物を排出するための脱気部を備えて成る圧搾脱水押出機に供給し、脱水、乾燥、溶融して押出し、ペレット化する工程を含む耐衝撃性アクリル系重合体ペレットの製造方法により達成できる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明で用いた二軸圧搾脱水押出機の概略構成図である。

図2は、図1の二軸圧搾脱水押出機に用いたスクリュー構成図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明における耐衝撃性アクリル系重合体はペレット形状であり、微細なアクリル系多層構造重合体（以下、適宜「多層重合体」という）を多数含んでいる。この多層重合体は内層として少なくとも一つのゴム状弾性体層（ α ）を有し、最外層として硬質重合体層（ β ）を有している。

多層重合体のアセトン不溶部の含量は、ペレット単位重量あたり70～9.7重量%である。またこの多層重合体に含まれるゴム状弾性体の含量は50～90重量%であることが好ましく、55～80重量%であることがより好ましく、60

～75重量%であることが特に好ましい。ここで、ゴム状弹性体の含量とは、多層重合体の総重量に対する、ゴム状弹性体層（ α ）とゴム状弹性体層（ α ）よりも内側のすべての重合体層との合計重量の比率をいう。この値は各重合体層の単量体混合物の重量仕込み比から算出される。

ゴム状弹性体の含量が少なすぎると耐衝撃性の向上効果が発現しにくいため好ましくない。また、ゴム状弹性体の含量が多すぎると最外層部が少なくなるため多層重合体とマトリックス樹脂との相溶性が悪くなることがある。

本発明に有用な多層重合体は、単独で重合した場合のガラス転移温度（以下、Tgと略記する。）が25℃以下になる重合体で構成されるゴム状弹性体層（ α ）を内側の層として少なくとも一つ有し、かつ単独で重合した場合のTgが50℃以上になる重合体で構成される硬質重合体層（ β ）を最外層に有するものが好ましい。内層には少なくとも一つのゴム状弹性体層（ α ）を有していればよく、一つ以上の中间層や最内層をさらに設けるなどした構造の多層構造重合体を用いることができる。具体的な構造として、例えば、内層がゴム状弹性体層（ α ）、外層が硬質重合体層（ β ）の2層構造重合体、あるいは最内層が硬質重合体層、中間層がゴム状弹性体層（ α ）、最外層が硬質重合体層（ β ）である3層構造重合体、あるいは、最内層がゴム状弹性体層（ α ）、第2層が硬質重合体層、第3層がゴム状弹性体層（ α ）、最外層が硬質重合体層（ β ）である4層構造重合体などが挙げられる。またこれらの多層重合体は、ゴム状弹性体層（ α ）中に複数の硬質重合体が分散したサラミ構造や、内層の硬質重合体層中に複数のゴム状弹性体が分散したサラミ構造をとることもできる。

内層または中間層を構成するゴム状弹性体層（ α ）は、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート40～90重量%、これらと共に重合可能な1個のビニル基を有する单官能性单量体10～60重量%とからなる单量体混合物100重量部に対してグラフト交叉剤0.1～10重量部および少なくとも2個のビニル基を有する多官能性架橋剤0.1～10重量部から製造される共重合体が好ましい。このアルキルアクリレートと单官能性单量体の割合は樹脂の透明性が要求される場合に屈折率により決定されるが、アルキルアクリレートの量が少ないと耐衝撃性が低下しやすい。このゴム状弹性体層（ α ）を構成する重合体の

T_gは、低いほど得られる樹脂組成物の低温時における耐衝撃性を向上させることができるので、単独で重合した場合のT_gは25℃以下が好ましく、10℃以下がさらに好ましい。

炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等が挙げられ、特にn-ブチルアクリレートが好ましい。これらは単独で用いることができ、また併用もできる。共重合可能な単官能性单量体としては、スチレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレンなどの芳香族不飽和单量体、フェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなどのメタクリル系单量体が挙げられる。特に、屈折率を調整するための单量体としてはスチレンが好ましい。

グラフト交叉剤とは、官能基を複数持つ化合物であって、少なくとも1個の官能基の反応性が、他の官能基の反応性と異なるものであり、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、またはフマル酸のアリルエステル等が挙げられる。これらの中でも特にアクリル酸アリル、メタクリル酸アリルが好ましい。また、多官能性架橋剤は、分子中に反応性が同じ官能基を複数個有するものであり、例えば1,3-ブチレンジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレートが挙げられる。

一方、最外層を構成する硬質重合体層(β)は、単独で重合した場合のT_gが50℃以上の重合体で構成されていることが好ましく、炭素数4以下のアルキル基のアルキルメタクリレート60～100重量%とこれらと共に重合可能な他の不飽和单量体0～40重量%からなるものが好ましい。炭素数4以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレートの例としてはメチルメタクリレート、エチルメタクリレートおよびn-ブチルメタクリレートが挙げられるが、特にメチルメタクリレートが好ましい。また、これらと共に重合可能な不飽和单量体の例としては、ゴム状弾性体用の单量体として例示したアルキルアクリレートや他の単官能性单量体、および1,3-ブタジエン、2,3-ブタジエン、ビニルトルエン、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられ、これらは単独で用いることができ、また併用もでき

る。

この硬質重合体層（ β ）は内層部とグラフト結合して、ゴム状弾性体層（ α ）とマトリックス樹脂との相溶性を向上させる働きがある。このため多層重合体における硬質重合体層（ β ）の割合は、10～50重量%が好ましい。硬質重合体層（ β ）の割合が少なすぎると多層重合体とマトリックス樹脂との相溶性が悪くなるとともに、ゴム状弾性体の被覆が不完全になるため、多層重合体同士の粘着性が大きくなり、取扱性が悪くなることがある。また、硬質重合体層（ β ）の割合が多すぎると、ゴム状弾性体の含有量が少なくなり、耐衝撃性の向上効果が発現しにくくなる。

多層重合体のさらに好ましい例としては、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよびスチレンから選ばれる少なくとも1種の単量体5～70重量%、メチルメタクリレート30～95重量%とからなる単量体混合物100重量部に対してグラフト交叉剤0.1～5重量部および多官能性架橋剤1～5重量部からなる単量体混合物を重合して得られる最内層重合体（ $\gamma 1$ ）、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート70～90重量%、芳香族ビニル単量体10～30重量%からなる単量体混合物100重量部に対してグラフト交叉剤1～3重量部および多官能性架橋剤0.1～1重量部からなる単量体混合物を重合して得られるゴム状弾性体層（ $\alpha 1$ ）、およびメチルメタクリレート85～97重量%および炭素数4以下のアルキルアクリレート3～15重量%からなる単量体混合物を重合して得られる硬質重合体層（ $\beta 1$ ）の3層構造を有するものが挙げられる。

ここで、多層重合体中に占める各層の割合は、それぞれ最内層重合体（ $\gamma 1$ ）は20～35重量%、ゴム状弾性体層（ $\alpha 1$ ）は30～70重量%、硬質重合体層（ $\beta 1$ ）は10～50重量%であることが好ましい。

これらの多層重合体を構成する炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート、および炭素数4以下のアルキル基を有するアルキルアクリレートとしては、例えば前述したものがあげられる。グラフト交叉剤および多官能性架橋剤も、例えば前述したものがあげられる。

本発明における多層重合体は乳化重合によって製造され、乳化重合は上記のボ

リマー構成単位を形成し得る範囲で、任意の単量体組成をもって実施される。

重合の方法は特に限定されないが、ラジカル重合開始剤としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、過酸化水素等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過硫酸化合物、過塩素酸化合物、過ホウ酸化合物、過酸化物と還元性スルホキシ化合物との組み合わせからなるレドックス系開始剤があげられる。

そして、前記単量体および重合開始剤等は、一括添加法、分割添加法、連続添加法、あるいはモノマー添加法、エマルジョン添加法等の公知の方法で添加される。また、反応をスムーズに進めるために反応系を窒素置換するとか、残存単量体を除去するために反応終了後反応系を昇温するとか、特別な触媒を添加するとかの方法もとられる。

各層の重合体を形成し得るための適切な重合温度は、各層とともに30～120℃、より好ましくは50～100℃の範囲である。また、単量体／水の重量比は特に限定されないが1/1～1/5程度が好ましく、通常1/1.5～1/3の範囲がより好ましい。その他、連鎖移動剤、紫外線吸収剤など通常、重合時に添加する添加剤を用いることができる。

また、本発明において使用される乳化剤は特に限定されないが、リン酸エステル塩またはそれらの混合物が好ましい。例えばモノ-*n*-ブチルフェニルペンタオキシエチレンリン酸、ジ-*n*-ブチルフェニルペンタオキシエチレンリン酸、モノ-*n*-ペンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸、ジ-*n*-ペンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸、モノ-*n*-ヘプチルフェニルペンタオキシエチレンリン酸、モノ-*n*-ペンチルオキシヘプタオキシエチレンリン酸、ジ-*n*-ペンチルオキシヘプタオキシエチレンリン酸、モノ-*n*-ヘキシルオキシペンタオキシエチレンリン酸、ジ-*n*-ヘキシルオキシペンタオキシエチレンリン酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩があげられる。かかるアルカリ金属としてはナトリウムまたはカリウム、アルカリ土類金属としてはカルシウムまたはバリウムが好ましい。これらのリン酸エステル塩は一種を単独でまたはモノエステルとジエステルを混合して使用することができる。

また、上記のリン酸エステル塩の使用量は重合させる単量体の種類、重合条件等と密接に関連するため特に限定されないが、本発明においては単量体100重量部に対して0.1～10重量部が好ましく、0.5～5重量部の範囲がより好ましい。

本発明における乳化ラテックスから多層重合体を回収する際の凝固方法としては、特に限定されないが、後述する圧搾脱水押出時の乾燥効率を高めるためには凝固粉の含水量が少なく、且つ微粉量が少なくなる方法が好ましい。

具体的には、温度90℃以上で濃度1.8～5%の酢酸カルシウム水溶液（凝固剤溶液）中に、ラテックスを線速度0.5m／秒以下で流し込み凝固させる方法が好ましい。

目的とする含水量が少なく且つ微粉の割合が少ない多層重合体の凝固粉を得るために凝固液温度は、原料として用いられる単量体の種類、量あるいは攪拌による剪断力等の凝固条件の影響も受けるため特に限定されないが、90℃～100℃の範囲が好ましい。凝固液温度が低すぎると凝固粉の含水量が高く、また微粉量が多くなることがある。

凝固剤の種類も特に限定されないが、含水量を少なくするために凝析力が比較的大きなカルシウム化合物が好ましく、酢酸カルシウム水溶液を用いるのがさらに好ましい。好ましい酢酸カルシウムの水溶液の濃度は0.1～20重量%、より好ましくは1.8～5重量%である。酢酸カルシウムの水溶液の濃度が低すぎると安定して多層重合体を回収できない場合があり、また酢酸カルシウムの水溶液の濃度が高すぎると酢酸カルシウム水溶液が飽和して酢酸カルシウムが析出することがあり好ましくない。凝固剤としては、必要に応じて他の酸、塩基等も併用可能であるが、硫酸塩や炭酸塩などの無機塩と併用すると不溶解性のカルシウム塩になるので好ましくない。

ラテックスを凝固剤溶液中に流し込むときの速度も他の凝固条件の影響を受けるため特に限定されないが、線速度を0.5m／秒以下としてなるべく遅く凝固剤溶液中に流し込み凝固させる方法が好ましい。線速度が速すぎると、凝固粉の含水量が比較的多くなることがあり好ましくない。

乳化ラテックスを凝固して得られた凝固粉（湿潤状重合体）は重合体重量当た

り 5 ~ 1 0 0 倍重量程度の水で十分に水洗される。水洗に使用する水の使用量が少なすぎると残存凝固剤量が多くなり、ペレットの外観や物性が損なわれることがあり好ましくない。凝固粉は水洗後、遠心脱水機等で脱水し、含水重合体(X)として圧搾脱水押出機に供給する。

本発明において多層重合体の乳化ラテックスを凝固、水洗、脱水して得られる含水重合体(X)は、圧搾脱水押出機を用いて乾燥させる。このとき、場合によつては、リン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物およびヒンダードアミン系化合物等の有機系安定剤(Y)を同時に添加することができる。

一般に乾燥工程では凝固粉の含水量が低いほど乾燥速度が速くなり効率的である。問題とされる水は多層重合体に形成された大きさが数 μm 以下の微小空隙に存在する。そのため凝固粉を乾燥した後に水銀圧入法で測定した孔径 5 μm 以下の空隙体積が乾燥単位重量 1 g 当たり 0.7 ml 以下であるものが含水量が少なくなり乾燥効率に優れている。空隙体積は少なければ少ないほど好ましい。空隙体積が多い場合は、凝固粉中の含水量が相対的に多くなるため、乾燥速度が遅くなる。

圧搾脱水押出機を用いて凝固粉を効率的に乾燥させるためには、更に、凝固粉の平均粒径が大きく微粉量が少ないことが有効である。具体的には、凝固粉が上記の空隙構造を有し、且つ、凝固粉の粒径 212 μm 以下の微粉の割合が 40 重量%以下であるものが好ましい。微粉の割合は少なければ少ないほど好ましい。凝固粉中の微粉の割合が多いものは、凝固粉の供給量を増加すると圧搾部で脱水された水の滞留が著しくなりサージング現象が起こりやすくなる。そのため、圧搾脱水押出機への凝固粉の供給が制限され限界処理量が少なくなる。なお、限界処理量とは、圧搾脱水押出時のスクリュー回転数を一定にして、徐々に含水重合体(X)の供給量を増加させていき、脱水用スリット(図 1 の 4)から排出される水がでなくなった時の重合体処理量(ドライベース)のことである。

本発明で使用される圧搾脱水押出機は、原料投入部、少なくとも 1 つの脱水用スリットを有する脱水部、含水重合体(X)から液状物を除去するための圧搾部および気化物を排出させるための脱気部から構成される。上記脱水部で大部分の液体を脱水し、さらに重合体を加熱溶融して、該押出機の先端部のダイスから押

出し、押出されたストランドをホットカッターにより直ちに切断するか、あるいは冷却槽で冷却した後にカッターで切断してペレット化する。

圧搾脱水押出機は、基本的にはスクリュー、シリンダー、ダイスおよびスクリュー駆動部を主たる構成要素とする一種のスクリュー押出機であるが、その最も特徴とするところは、押出機の上流側において圧搾部で含水重合体から分離された液体を排出させるための脱水用スリットを備え、そして下流側には、大部分の液体が脱水された重合体を常温から400℃までの温度域に昇温することができる加熱部分（脱気部）を有することである。

圧搾脱水押出機としては、上記の構造を有するもので有れば特に限定されないが、東芝機械（株）製、TEM-35Bのような二軸圧搾脱水押出機の使用が好ましい。

この二軸圧搾脱水押出機は、図1に示す如く、バレル1に総数10個のバレルブロックNo.1～No.10が設けられており、そのバレルの内部に2本の同一形状を持つスクリューが互いに噛み合った状態で軸芯を平行にして挿入されている。

バレルの構成は、図1に示す如く、バレルブロックNo.1、No.3、No.4、No.6、No.8、No.9およびNo.10は、通常の二軸押出機に使用されるものと同一構造であり、格別の構造を有しないバレルブロックである。No.2、No.5およびNo.7の各バレルブロックの側面には液体のみを通すようなスリット間隔をもつ脱水用スリット4、5および6が形成されている。そしてバレルブロックNo.1の上面の原料投入口2には、ホッパー3が取付けられ、ホッパーの上方には図示していないが原料投入装置が配設されている。また、二軸圧搾脱水押出機の先端部にはダイス9が取り付けられている。なお、7、8は第1脱気口、第2脱気口を示し、TR-1、TR-2、TR-3は樹脂温度測定用熱電対を示す。

以上の構成からなるバレルに挿入されるスクリューは、様々な構成が採れるよう、多種のスクリュー構成および長さをもつスクリューブロックおよびニーディングディスクを適宜組み合わせて構成される。

本実施例では、各種スクリューブロックとニーディングディスクを組み合わせ、

同一構造で全長が 1244 mm のスクリューを 2 本使用している。

図 2 は、本発明で用いたスクリューを示す。スクリュー S ブロック長／リード長（個数）あるいはニーディングディスク N ブロック長／枚（個数）は図 2 に示す構成からなるものである。なお、図中、 S はねじれ方向が右回りのスクリューブロック、 L はねじれ方向が左回りの逆ねじスクリューブロック、 N はねじれ方向が右回りのニーディングディスクブロックを示す。なお、 11 は長さ調整用ラーである。

かかる構成からなる 2 本一対のスクリュー 10 が互いに噛み合った状態で上記バレル 1 に貫通挿入され、その基端は変速機能を備える駆動源に連結される。

従って、こうして得られる本実施例の二軸圧搾脱水押出機は、バレルブロック No. 1 の部分が原料投入部、バレルブロック No. 2 が第一脱水部、 No. 5 が第二脱水部、 No. 7 が第三脱水部を構成している。またバレルブロック No. 4 から No. 5 の前部、 No. 6 の後部および No. 7 の前部がニーディングディスクと逆スクリューブロックからなる圧搾部を構成している。

このような二軸圧搾脱水押出機に、凝固後に遠心脱水して得られた含水重合体 (X) を原料供給口 2 から供給し、混合、脱水、乾燥、溶融してダイスの出口から溶融ストランドとして押出し、冷却槽で冷却後にカッター等で切断することによりペレット状の重合体が得られる。場合によっては含水重合体 (X) を有機系安定剤 (Y) とともに原料供給口 2 から供給し、前記と同様にしペレット状の重合体を得ることもできる。

本発明において使用される有機系安定剤 (Y) としては、リン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物、およびヒンダードアミン系化合物が挙げられ、これらは単独でまたは 2 種類以上で用いることができる。これらの有機系安定剤 (Y) の添加により、リン系化合物では成形板等での透明性の向上、ヒンダードフェノール系化合物では成形時等の耐熱分解性の向上、ヒンダードアミン系化合物では成形板等での耐候性の向上がある。ただし、リン系化合物を使用すると成型時等の耐熱分解性がやや低下する傾向があり、また、加水分解しやすいものを用いると逆にやや成形板等での外観を損なうことがある。

有機系安定剤 (Y) は、公知のものを用いることができ、例えばリン系化合物

としては、旭電化工業（株）製品であるアデカスタブ2112、ヒンダードフェノール系化合物としては、旭電化工業（株）製品であるデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、ヒンダードアミン系化合物としては、旭電化工業（株）製品であるアデカスタブLA-57、アデカスタブLA-77等が挙げられる。

有機系安定剤（Y）の使用量は、単独で用いる際は重合体（含水重合体から水分を除いた乾燥基準のもの）100重量部に対して、リン系化合物では0.01～5重量部、ヒンダードフェノール系化合物では0.01～3重量部、ヒンダードアミン系化合物では0.01～3重量部が好ましい。いずれにおいても有機系安定剤（Y）の添加量が少なすぎると効果を発揮しないことがあり、また、添加量が多すぎると成形板等にブリードが起こることがあり好ましくない。また、2種類以上で用いる場合の添加量は、重合体100重量部に対して0.03～5重量部が好ましい。

ペレット化させる際の圧搾脱水押出機における加熱温度は、最高樹脂温度として200℃～300℃の範囲に調整することが好ましい。樹脂温度が高すぎると樹脂および場合によっては有機系安定剤が劣化し、品質面の低下が起りやすくなること、また樹脂温度が低すぎると樹脂が完全に溶融しにくい。また、脱気部の脱気圧力は常圧以下で行うことが好ましい。

一方、ペレット化させる際の圧搾脱水押出機の第一脱水部で排出される水量は、含水重合体に含まれる水量に対して55%以上が好ましく、より好ましくは60%以上である。この第一脱水部での排水量が少ないと、先端の脱気部に水分を多く持ち込むことになり、得られるペレットが水分を含んで発泡し好ましくない。そのため、図2に示す原料供給側にある最初の圧搾部のスクリュー構成は、従来のものと比較してLスクリューの枚数やニーディングディスクブロックを多くすることにより圧搾効果を強化して、含水重合体（X）からの水分の排出を容易にしている。

本発明において得られる耐衝撃性アクリル系重合体のペレットは、その多層重合体の乳化ラテックスを凝固する際に使用する凝固剤（例えば酢酸カルシウム等）に由来するアルカリ土類金属量が700 ppm以下であることが好ましい。

この残存凝固剤量が多すぎると成形板等での外観や物性を損なうことがある。圧搾脱水では水に溶解した残存凝固剤が第一脱水部で水とともに排出されるため、比較的残存量が少なくなる傾向にあるが、前述したように残存凝固剤量はスラリーの洗浄水量に大きく影響される。

このようにして得られたペレット状の耐衝撃性アクリル系重合体は、必要に応じてメタクリル樹脂および他の安定剤、可塑剤、染料等を加え、ヘンシェルミキサー等で混合後、直接、射出成形、押出成形等の公知の方法で成形することができる。また、場合によってはヘンシェルミキサー等で混合後、一旦押出機を用いて200～300°Cで溶融混練するなど公知の方法で再びペレット化することができ、得られたペレットを射出成形、押出成形等の公知の方法で成形することができる。このとき用いられるメタクリル樹脂については特に限定されないが、メタクリル酸メチル80～100重量%、炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート0～20重量%、およびこれらと共に重合可能なビニル系单量体0～20重量%からなるものが挙げられる。炭素数8以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート、共重合可能なビニル系单量体の例としては前述したもののが挙げられる。

ペレット状の耐衝撃性アクリル系重合体とメタクリル樹脂との配合比については特に限定されず、要求される物性によってはそのすべてが耐衝撃性アクリル系重合体であってもよい。ただし、ゴム状弹性体含量が多くなりすぎると溶融時の流動性が悪くなり成形加工性が悪化するため、配合された樹脂組成物におけるゴム状弹性体の含有量としては50重量%以下が好ましい。

以下、実施例により本発明を説明する。なお、実施例中の「部」は「重量部」を、全光線透過率と曇度以外の「%」は「重量%」をそれぞれ表わす。

また、実施例中の評価に用いた平板の成形、および各種評価は下記の条件で実施した。

1. 成形条件

射出成形機：（株）日本製鋼所製、V-17-65型スクリュー式自動射出成形機

射出成形条件：シリンダー温度250°C、射出圧700 kg/cm²

試験片サイズ：試験片①は110mm×110mm×2mm（厚さ）、試験片②は70mm×12.5mm×6.2mm（厚さ）

2. 評価方法

（1）含水率（%）

含水重合体約5gを精評（W_w）後、180°Cで1時間熱風乾燥して、乾燥重量（W_d）を測定し、以下の式で求めた。

$$\text{含水率（%）} = [(W_w - W_d) / W_d] \times 100$$

（2）凝固粉の平均粒径の測定

目開き63μm、106μm、212μm、300μm、500μm、850μm、1400μm、2000μmの篩いを目開きの大きいものを上にして順に重ね、最下段に受け皿を置いた。湿润状重合体を75°Cで24時間乾燥させて得られた乾粉約10gを、重ねた篩いの最上段に入れて電動振動機によって30分間ふるい分けを行った。その後、各段の篩いの上にある粉体重量を測定し、篩いの目開き下を通過した重量を積算し試料重量に対する粒径平均値を求めた。

（3）凝固粉の微粉量（212μm以下）の測定

前記（2）と同じ手順で行い、212μmの篩いを通過した粉体重量から、試料重量に対する割合を求めた。

（4）孔径体積の測定

湿润状重合体を75°Cで24時間乾燥させて得られた乾粉を試料とした。この試料約0.12gを精評後、ガラス製キャピラリに入れて、30分間脱気し真空状態にした後、キャピラリ中に水銀を充填し、ポロシメーター（アムコ MOD EL 2000型）を用いて測定した。

（5）圧搾脱水押出での第一脱水部の脱水率

脱水用スリット（図1の4）から排出される1時間当たりの液量（W_a）を求め、1時間当たりに供給される含水重合体（X）に含まれる水分量（W_b）から、以下の式で求めた。

$$\text{脱水率（%）} = (W_a / W_b) \times 100$$

（6）圧搾脱水押出限界処理量

圧搾脱水押出時のスクリュー回転数を一定にして、徐々に含水重合体（X）の

供給量を増やしていき、脱水用スリット（図1の4）から排出される水が出なくなった時の重合体処理量（ドライベース）を限界処理量とした。

（7）成形外観

試験片①を目視により下記の基準で外観評価した。

- ◎ 非常に良好
- 良好
- △ やや不良
- × 不良

（8）全光線透過率

試験片①を用いてASTM D-1003に準拠して全光線透過率を測定した。

（9）疊価

試験片①を用いてASTM D-1003に準拠して雲価を測定した。

（10）イエローインデックス

試験片①を用いてASTM D-1925に準拠してイエローインデックスを測定した。

（11）アイゾット衝撃強度（ノッチ付き）

試験片②を用いてASTM D-256に準拠してアイゾット衝撃強度を測定した。

（12）耐熱分解性

試験片①の残存メチルメタクリレート単量体を（株）島津製作所製ガスクロマトグラフィー、GC-8Aを用いて測定し、単量体の残存量により下記の基準で耐熱分解性を評価した。

- 0.2%未満
- △ 0.2~0.4%
- × 0.4%以上

（13）耐候性

試験片①を30日間屋外暴露し、その時の試験片の外観を目視にて、下記の基準で耐候性を評価した。

- 良好（着色が少ない）

△ やや不良（着色あり）

× 不良（着色が著しい）

(14) ペレットのアセトン不溶部の含量

耐衝撃性アクリル系重合体ペレット約1gを精秤(W1)し、アセトン50mlを加えて一晩静置後、65°Cで6時間振とうし、4°C、14000rpmで30分間遠心分離し、その後、上澄み液を除いた後、アセトン50mlを加えて超音波振動機で30分間振動させ、4°C、14000rpmで30分間遠心分離し、再度、この操作を繰り返した後、上澄み液を除き一晩風乾し、さらに80°Cで、5時間真空乾燥した後、デシケーター内で冷却し、残留物の重量を精秤(W2)した。

次式によりアセトン不溶部の含量を算出した。

$$\text{アセトン不溶部 (\%)} = (W2 / W1) \times 100$$

(15) 残存アルカリ土類金属量

耐衝撃性アクリル系重合体ペレット約2gを精評後、白金皿にとり、電熱器により完全に灰化させた。その後、純水と塩酸を加えて100mlメスフラスコに取り定容にして検液とした。これを原子吸光法により定量した。（該当実施例では凝固剤に酢酸カルシウムを用いているためCa量を測定した。）

3. 圧搾脱水押出機

上述した図1に示したバレルおよび図2に示したスクリューで構成される圧搾脱水押出機を用いて行った。

圧搾脱水押出機：東芝機械株式会社製 TEM-35B 二軸型方式

バレル口径：35mm

スクリュー長：1244mm

スクリュー回転数：50～400 rpm

スクリュー構成：図2に示した構成

脱水用スリット間隙：0.2mm

シリンドー設定温度：実施例中に記載

バレルブロック温度：No.1、No.2、No.5、No.7 常温

脱気圧力：第1脱気口、第2脱気口 常圧

[実施例1]

ステンレススチール製反応容器に脱イオン水300部を仕込んだ後、加熱し内温が80°Cになった時点で下記組成割合の混合物(a)を投入した。

混合物(a) :

脱イオン水	5.0部
ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシラート二水塩 (以下、ロンガリットという)	0.48部
硫酸第1鉄	0.4×10^{-6} 部
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	1.2×10^{-6} 部

15分間保持後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成割合の混合物(b)を2時間かけて滴下し、80°Cに保ったまま1時間重合した。得られたラテックスの重合率は99%以上であった。

混合物(b) :

メチルメタクリレート	21.6部 (54.0%)
スチレン	2.0部 (5.0%)
n-ブチルアクリレート	16.4部 (41.0%)
1,3-ブレンジメタクリレート	1.1部
マレイン酸ジアリル	0.14部
t-ブチルハイドロパーオキサイド	0.08部
モノ-n-ペンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸ナトリウムとジ-n-ペンチルフェニルヘキサオキシエチレンリン酸ナトリウムの1:1混合物(以下、乳化剤Zという)	1.20部

引き続き上記反応器内に下記組成割合の混合物(c)を投入し15分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成割合の混合物(d)を3時間かけて滴下し、さらに3時間重合して多層構造からなるアクリル系ゴム状弾性体ラテックスを得た。得られたラテックスの重合率は99%以上で、粒子径は0.25μmであった。

混合物(c) :

ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5.0部

混合物(d) :

スチレン	10.0部 (16.7%)
n-ブチルアクリレート	50.0部 (83.3%)
1,3-ブチレンジメタクリレート	0.2部
マレイン酸ジアリル	1.0部
クメンハイドロパーオキサイド	0.17部
乳化剤Z	1.8部

次に、上記反応器内に下記組成割合の混合物(e)を投入し30分間保持した後、あらかじめ窒素置換しておいた下記組成割合の混合物(f)を2時間かけて滴下し、さらに1時間重合してアクリル系多層構造重合体ラテックス(L-1)を得た。得られたラテックス(L-1)の重合率は99%以上で、粒子径は0.27μmであった。

混合物(e) :

ロンガリット	0.2部
脱イオン水	5.0部

混合物(f)

メチルメタクリレート	57.0部 (95%)
メチルアクリレート	3.0部 (5%)
t-ブチルハイドロパーオキサイド	0.1部
n-オクチルメルカプタン	0.39部

ステンレス製容器に回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、混合攪拌下90℃に昇温し、それに先に製造したラテックス(L-1)を線速度0.4~0.5m/秒で連続的に添加し、その後30分間保持した。室温まで冷却した後凝固した重合体を、重合体重量あたり7倍重量の純水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、含水率が45%である白色のアクリル系多層構造重合体(A-1)を得た。アクリル系多層構造重合体(A-1)の凝固粉性状を表1に示す。

次に、アクリル系多層構造重合体(A-1)を下記条件の圧搾脱水押出機に供給し、ペレット状の耐衝撃性アクリル系重合体(ゴム状弾性体含有率62.5%、アセトン不溶分75%)を得た。なお、このペレットは完全溶融した気泡のない

良好な形状であった。

圧搾脱水押出条件

シリンダー温度：C₁=120°C (バレルブロックNo. 3)、C₂=140°C
 (バレルブロックNo. 4)、C₃=170°C (バレルブロックNo. 6)、C₄=250°C (バレルブロックNo. 8)、
 C₅=250°C (バレルブロックNo. 9、No. 10)

ダイス温度：250°C

スクリュー回転数：300 rpm

原料供給量：12.0 kg/hr (ドライベース)

樹脂温度：TR-1=150°C、TR-2=180°C、TR-3=255°C

第一脱水部での脱水率：65%

圧搾脱水押出限界処理量 (300 rpm) : 14.3 kg/hr (ドライベース)

次いで、このペレット1600部とメタクリル樹脂 [三菱レイヨン(株)製アクリペット(登録商標)VH] 2400部との混合物を、外形40mmΦのスクリュー型押出機 [(株)日本製鋼所製、P-40-26AB-V型、L/D=2.6] に供給し、シリンダー温度200~260°C、ダイス温度250°Cで溶融混練してペレット化し、ゴム状弹性体の含有率が25%である耐衝撃性アクリル系樹脂を得て、射出成形を行い、評価結果を表2に示した。

[実施例2]

混合物(f)中のn-オクチルメルカプタンを0.18部としたこと以外は実施例1と同様にして、アクリル系多層構造重合体ラテックス(L-2)と、含水率が53%である白色のアクリル系多層構造重合体(A-2)を得た。アクリル系多層構造重合体(A-2)の凝固粉性状を表1に示す。

次に、アクリル系多層構造重合体(A-2)を下記条件の圧搾脱水押出機に供給し、ペレット状の耐衝撃性アクリル系重合体(ゴム状弹性体含有率62.5%、アセトン不溶分89%)を得た。なお、このペレットは完全溶融した気泡のない良好な形状であった。

圧搾脱水押出条件

シリンダー温度、ダイス温度、スクリュー回転数は実施例1と同じ。

原料供給量：12.5 kg/hr（ドライベース）

樹脂温度：TR-1=147°C, TR-2=185°C, TR-3=257°C

第一脱水部での脱水率：62%

圧搾脱水押出限界処理量（300 rpm）：14.0 kg/hr（ドライベース）

次いで、このペレット1600部とメタクリル樹脂（アクリペットVH）2400部との混合物を、実施例1と同様の条件で溶融混練してペレット化し、ゴム状弹性体の含有率が25%である耐衝撃性アクリル系樹脂を得て、射出成形を行い、評価結果を表2に示した。

[実施例3]

混合物（b）中のメチルメタクリレートを20.0部（50.0%）、スチレンを0.0部（0.0%）、n-ブチルアクリレートの代わりにメチルアクリレートを20.0部（50.0%）とし、混合物（f）中のn-オクチルメルカプタンを0.0部とした以外は実施例1と同様にして、含水率が60%である白色のアクリル系多層構造重合体（A-3）を得た。アクリル系多層構造重合体（A-3）の凝固粉性状を表1に示す。

次に、アクリル系多層構造重合体（A-3）を下記条件の圧搾脱水押出機に供給し、ペレット状の耐衝撃性アクリル系重合体（ゴム状弹性体含有率62.5%、アセトン不溶分96%）を得た。なお、このペレットは完全溶融した気泡のない良好な形状であった。

圧搾脱水押出条件

シリンダー温度、ダイス温度、スクリュー回転数は実施例1と同じ。

原料供給量：11.5 kg/hr（ドライベース）

樹脂温度：TR-1=135°C, TR-2=175°C, TR-3=252°C

第一脱水部での脱水率：62%

圧搾脱水押出限界処理量（300 rpm）：14.3 kg/hr（ドライベース）

次いで、このペレット1600部とメタクリル樹脂（アクリペットVH）24

0.0部との混合物を、実施例1と同様の条件で溶融混練してペレット化し、ゴム状弾性体の含有率が25%である耐衝撃性アクリル系樹脂を得て、射出成形を行い、評価結果を表2に示した。

[実施例4]

混合物(b)中のt-ブチルハイドロパーオキサイドを0.07部、混合物(f)中のメチルメタクリレートを76.0部(95.0%)、メチルアクリレートを4.0部(5.0%)、t-ブチルハイドロパーオキサイドを0.15部、n-オクチルメルカプタンを0.25部とした以外は実施例1と同様にして含水率が55%である白色のアクリル系多層構造重合体(A-4)を得た。アクリル系多層構造重合体(A-4)の凝固粉性状を表1に示す。

次に、アクリル系多層構造重合体(A-4)を下記条件の圧搾脱水押出機に供給し、ペレット状の耐衝撃性アクリル系重合体(ゴム状弾性体含有率55.6%、アセトン不溶分93%)を得た。なお、このペレットは完全溶融した気泡のない良好な形状であった。

圧搾脱水押出条件

シリンダー温度、ダイス温度、スクリュー回転数は実施例1と同じ。

原料供給量: 13.2 kg/hr (ドライベース)

樹脂温度: TR-1 = 153°C, TR-2 = 182°C, TR-3 = 260°C

第一脱水部での脱水率: 62%

圧搾脱水押出限界処理量(300 rpm): 13.8 kg/hr (ドライベース)

次いで、このペレット1800部とメタクリル樹脂(アクリペットVH)2200部との混合物を、実施例1と同様の条件で溶融混練してペレット化し、アクリル系ゴム状弾性体の含有率が25%である耐衝撃性アクリル系樹脂を得て、射出成形を行い、評価結果を表2に示した。

[実施例5]

混合物(f)中のメチルメタクリレートを19.0部(95.0%)、メチルアクリレートを1.0部(5.0%)、t-ブチルハイドロパーオキサイドを0.04部、n-オクチルメルアプタンを0.0部とした以外は実施例1と同様にして、

含水率が 4.3 % である白色のアクリル系多層構造重合体 (A-5) を得た。アクリル系多層構造重合体 (A-5) の凝固粉性状を表 1 に示す。

次に、アクリル系多層構造重合体 (A-5) を下記条件の圧搾脱水押出機に供給し、ペレット状の耐衝撃性アクリル系重合体（アクリル系ゴム状弹性体含有率 83.3%、アセトン不溶分 9.5%）を得た。なお、このペレットは完全溶融した気泡のない良好な形状であった。

圧搾脱水押出条件

シリンダー温度 : C₁=120°C (バレルブロック No. 3) 、 C₂=130°C (バレルブロック No. 4) 、 C₃=160°C (バレルブロック No. 6) 、 C₄=230°C (バレルブロック No. 8) 、 C₅=230°C (バレルブロック No. 9、 No. 10)

ダイス温度 : 240°C

スクリュー回転数 : 300 rpm

原料供給量 : 12.6 kg/hr (ドライベース)

樹脂温度 : TR-1=165°C、TR-2=190°C、TR-3=248°C

第一脱水部での脱水率 : 62%

圧搾脱水押出限界処理量 (300 rpm) : 14.0 kg/hr (ドライベース)

次いで、このペレット 1205 部とメタクリル樹脂 (アクリペット VH) 279.5 部との混合物を、実施例 1 と同様の条件で溶融混練してペレット化し、アクリル系ゴム状弹性体の含有率が 25 % である耐衝撃性アクリル系樹脂を得て、射出成形を行い、評価結果を表 2 に示した。

[実施例 6]

実施例 2 で製造したラテックス (L-2) について、回収剤として 2.6 % 硫酸マグネシウム水溶液を仕込み、混合攪拌下 90°C に昇温して先に製造したラテックスを線速度 0.4 ~ 0.5 m/秒で連続的に添加し、その後 30 分間保持した。室温まで冷却した後凝固した重合体を重合体あたり 7 倍の純水で洗浄しながら遠心脱水機で滤別して、含水率が 8.4 % である白色のアクリル系多層構造重合体 (A-6) を得た。アクリル系多層構造重合体 (A-6) の凝固粉性状を表 1 に

示す。

次に、アクリル系多層構造重合体（A-6）を実施例2と同様のシリンダー温度、ダイス温度、スクリュー回転数の条件の圧搾脱水押出機に供給した。完全溶融した良好なペレットが得られるものの、その限界処理量は8.0 kg/hr（ドライベース）と少なかった。

[実施例7]

実施例2で製造したラテックス（L-2）について、回収剤として2.6%硫酸マグネシウム水溶液を仕込み、混合攪拌下90℃に昇温して先に製造したラテックスを線速度0.4～0.5 m/秒で連続的に添加し、その後30分間保持した。さらにここで得られたスラリーを加圧処理が可能なGL釜に移し、130℃で30分間加圧状態に保った。室温まで冷却した後凝固した重合体を重合体重量あたり7倍重量の純水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別して、含水率が38%である白色のアクリル系多層構造重合体（A-7）を得た。アクリル系多層構造重合体（A-7）の凝固粉性状を表1に示す。

次に、アクリル系多層構造重合体（A-7）を実施例2と同様のシリンダー温度、ダイス温度、スクリュー回転数の条件の圧搾脱水押出機に供給した。完全溶融した良好なペレットが得られ、その限界処理量は13.8 kg/hr（ドライベース）と実施例2とほぼ同じであった。

[実施例8]

実施例2で製造したラテックス（L-2）について、回収剤として1.8%酢酸カルシウム水溶液を仕込み、混合攪拌下90℃に昇温して先に製造したラテックスを線速度0.4～0.5 m/秒で連続的に添加し、その後30分間保持した。室温まで冷却した後凝固した重合体を重合体重量あたり7倍重量の純水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別した。さらにこの重合体を大型ヘンシェルミキサーを用いて攪拌を行い、微小粉碎された含水率が53%である白色のアクリル系多層構造重合体（A-8）を得た。アクリル系多層構造重合体（A-8）の凝固粉性状を表1に示す。

次に、アクリル系多層構造重合体（A-8）を実施例2と同様のシリンダー温度、ダイス温度、スクリュー回転数の条件の圧搾脱水押出機に供給した。完全溶

融した良好なペレットが得られるものの、その限界処理量は7.0 kg/h_r（ドライベース）と少なかった。

[実施例9]

実施例2で得られたアクリル系多層構造重合体（A-2）とリン系化合物トリス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト【旭電化工業（株）製アデカスタブ2112】とを表3に示す配合量となるように連続的に圧搾脱水押出機に供給し、実施例2と同様の押出条件で賦形してペレット状の耐衝撃性アクリル系重合体を得た。次いでこのペレットを実施例2と同様な条件でメタクリル樹脂（アクリペットVH）と配合してアクリル系ゴム状弾性体の含有率が25%である耐衝撃性アクリル系樹脂を得て、射出成形を行い、評価結果を表3に示した。

[実施例10～15]

実施例2で得られたアクリル系多層構造重合体（A-2）を用い、有機系安定剤（Y）の種類とその配合量を表3に示すように変更した以外は、実施例9と同様にしてアクリル系樹脂ペレットを得た。次いでこのペレットとメタクリル樹脂（アクリペットVH）とを実施例2と同様に配合してアクリル系ゴム状弾性体の含有率が25%である耐衝撃性アクリル系樹脂を得て、射出成形を行い、評価結果を表3に示した。

[実施例16]

実施例2で製造したラテックス（L-2）について、実施例2と同様の条件で凝固を行いスラリーを得た。室温まで冷却した後凝固した重合体を重合体重量あたり3倍重量の純水で洗浄しながら遠心脱水機で濾別し白色のアクリル系多層構造重合体（A-16）を得た。

次に、アクリル系多層構造重合体（A-16）を実施例2と同様のシリンダー温度、ダイス温度、スクリュー回転数の条件の圧搾脱水押出機に供給し実施例9と同様にして耐衝撃性アクリル系重合体ペレットを得た。次いでこのペレットとメタクリル樹脂（アクリペットVH）とを実施例2と同様に配合してアクリル系ゴム状弾性体の含有率が25%である耐衝撃性アクリル系樹脂を得て、射出成形を行った。この成形板には僅かに黄帯色が認められた。評価結果を表2に示した。

[実施例17]

実施例2で得られたアクリル系多層構造重合体（A-2）を実施例2と同様のシリンダー温度、ダイス温度、原料供給量の条件の圧搾脱水押出機に供給した。

スクリュー回転数を330 r p mにしたところ、第一脱水部の脱水率は50%になり、得られるペレットには気泡がみられた。

[実施例18]

実施例2で得られたアクリル系多層構造重合体（A-2）を実施例2と同様のシリンダー温度、ダイス温度、原料供給量の条件の圧搾脱水押出機に供給した。

スクリュー回転数を380 r p mにしたところ、第一脱水部の脱水率は40%になり、得られるペレットには実施例17より多い気泡がみられた。

表 1

アクリル 多層構造重合体	凝固剤	凝固粉性状				ゴムベレット			1) 圧搾脱水押出 限界処理量 (kg/hr)
		平均粒径 (μm)	5 μm 以下 空隙体積 (ml/g)	212 μm 以下 微粉量 (%)	ゴム状 弹性体 の含量	アセトン 不溶部 の含量	ペレット の 外観		
実施例 1 A-1	酢酸Ca	530	0.57	21	62.5%	75%	気泡無し	14.	3
実施例 2 A-2	酢酸Ca	470	0.62	23	62.5%	89%	気泡無し	14.	0
実施例 3 A-3	酢酸Ca	450	0.65	30	62.5%	98%	気泡無し	14.	3
実施例 4 A-4	酢酸Ca	500	0.59	32	55.6%	93%	気泡無し	13.	8
実施例 5 A-5	酢酸Ca	650	0.52	24	83.3%	95%	気泡無し	14.	0
実施例 6 A-6	硫酸Mg	450	1.05	25	62.5%	89%	気泡無し	8.	0
実施例 7 A-7	硫酸Mg + 加圧固化	470	0.35	25	62.5%	89%	気泡無し	13.	8
実施例 8 A-8	酢酸Ca → ベンジル粉碎	190	0.61	65	62.5%	89%	気泡無し	7.	0

1) 圧搾脱水押出限界処理量は、スクリューワーク回転数 300 rpmで求めた。

表 2

	アクリル系 多層構造 重合体	残存金属 Ca量 (ppm)	全光線 透过率 (%)	疊価 (%)	イエロー イレーツクス (-)	アイソット 衝撃強度 (kg-cm/cm ²)	成形 外観	耐 熱 分解性	耐候性
実施例 1	A- 1	4 0 0	9 2. 7	0. 9	0. 7	4. 8	○	△	△
実施例 2	A- 2	5 5 0	9 3. 1	0. 8	0. 8	5. 0	○	△	△
実施例 3	A- 3	4 5 0	9 3. 5	0. 8	0. 7	5. 3	○	△	△
実施例 4	A- 4	5 0 0	9 2. 0	0. 9	1. 0	4. 8	○	△	△
実施例 5	A- 5	5 0 0	9 2. 5	1. 1	0. 9	4. 5	○	△	△
実施例 16	A-1 6	1 2 0 0	9 1. 5	1. 2	1. 7	4. 9	△	△	△

表 3

	有機系安定剤の種類および配合量(部)						成形外観	耐熱分解性	耐候性
	リン系化合物	ヒンダードフェノール系化合物	ヒンダードアミン系化合物	全光線透過率(%)	イエローアイドックス(%)	アイソシット衝撃強度(kg/cm ² /cm ²)			
実施例 9	0. 3	—	—	93. 0	0. 7	0. 6	4. 9	◎	△ △
実施例 10	—	0. 3	—	92. 5	0. 9	0. 7	5. 1	○	○ △
実施例 11	—	—	0. 3	92. 6	0. 9	0. 7	5. 0	○	○ △
実施例 12	0. 3	0. 3	—	93. 1	0. 8	0. 6	4. 9	◎	○ △
実施例 13	0. 3	—	0. 3	93. 3	0. 8	0. 6	5. 0	◎	○ △
実施例 14	—	0. 3	0. 3	92. 7	0. 9	0. 7	4. 9	○	○ ○
実施例 15	0. 3	0. 3	0. 3	93. 2	0. 8	0. 6	4. 9	◎	○ ○

(注) 1. 有機系安定剤の配合量は、アクリル系多層構造重合体100重量部に対しての値を示す。

2. アデカスタブ2112：旭電化工業(株)製 トリス(2, 4-ジテトラブチルフェニル)ホスファイト

3. アデカスタブAO-60：旭電化工業(株)製 テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジテトラブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン

4. アデカスタブLA-77：旭電化工業(株)製 ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)1, 8-オクタンジカルボキシレート

請求の範囲

1. 内層として少なくとも一つのゴム状弾性体層（ α ）を有し、最外層としてメチルメタクリレートを主成分とする硬質重合体層（ β ）を有するアクリル系多層構造重合体を含んで成り、ゴム状弾性体層（ α ）を含むアセトン不溶部の含量がペレット単位重量あたり 70～97 重量%である耐衝撃性アクリル系重合体ペレット。

2. ゴム状弾性体の割合が、ペレット単位重量あたり 50～90 重量%である請求項 1 に記載の耐衝撃性アクリル系重合体ペレット。

3. ゴム状弾性体層（ α ）を構成する重合体が、単独で重合した場合のガラス転移温度が 25 ℃以下の重合体であり、硬質重合体層（ β ）を構成する重合体が、単独で重合した場合のガラス転移温度が 50 ℃以上の重合体である請求項 1 に記載の耐衝撃性アクリル系重合体ペレット。

4. ゴム状弾性体層（ α ）が、炭素数 8 以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート 40～90 重量%およびこれらと共に重合可能な 1 つのビニル基を有する単官能性单量体 10～60 重量%からなる单量体混合物 100 重量部、グラフト交叉剤 0.1～10 重量部、並びに、少なくとも 2 つのビニル基を有する多官能性架橋剤 0.1～10 重量部を重合して得られる重合体で構成され、硬質重合体層（ β ）が、炭素数 4 以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート 60～100 重量%およびこれらと共に重合可能な不飽和单量体 0～40 重量%からなる单量体または单量体混合物を重合して得られる重合体で構成されている請求項 1 に記載の耐衝撃性アクリル系重合体ペレット。

5. アクリル系多層構造重合体中の硬質重合体層（ β ）の割合が、10～50 重量%である請求項 1 に記載の耐衝撃性アクリル系重合体ペレット。

6. 請求項 1 に記載の耐衝撃性アクリル系重合体ペレットを製造するための方法であって、

ゴム状弾性体を含むアクリル系多層構造重合体の乳化ラテックスを凝固して得られる含水重合体（X）であって、乾燥後に粒径 212 μm 以下の微粉の割合が 40 重量%以下であり且つ乾燥後に水銀圧入法で測定した孔径 5 μm 以下の空隙

体積が乾燥単位重量 1 g 当たり 0.7 m³ 以下であるアクリル系多層構造重合体を与える含水重合体 (X)、または、含水重合体 (X) と、リン系化合物、ヒンダードフェノール系化合物およびヒンダードアミン系化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機系安定剤 (Y) との混合物を、少なくとも 1 つの脱水用スリットを有する脱水部、含水重合体 (X) から液状物を除去するための圧搾部、および、気化物を排出するための脱気部を備えて成る圧搾脱水押出機に供給し、脱水、乾燥、溶融して押し出し、ペレット化する工程を含む耐衝撃性アクリル系重合体ペレットの製造方法。

7. 圧搾脱水押出機の第一脱水部で排出される水量が、含水重合体 (X) に含まれる水量の 5.5 % 以上である請求項 6 に記載の方法。

8. 圧搾脱水押出機内の最高樹脂温度が 200 °C ~ 300 °C である請求項 6 に記載の方法。

9. アクリル系多層構造重合体の乳化ラテックスの凝固に由来するアルカリ土類金属の量が 700 ppm 以下である請求項 6 に記載の方法。

10. アクリル系多層構造重合体の乳化ラテックスを、温度 90 °C 以上で濃度 1.8 ~ 5.0 % の酢酸カルシウム水溶液凝固剤溶液を用いて、ラテックスを線速度 0.5 m / 秒以下で凝固剤溶液中に流し込み凝固させ、得られたスラリーを重合体重量あたり 5 倍重量以上の純水で洗净し、次いで脱水し、含水重合体 (X) を製造する工程を含む請求項 6 に記載の方法。

FIG. 1

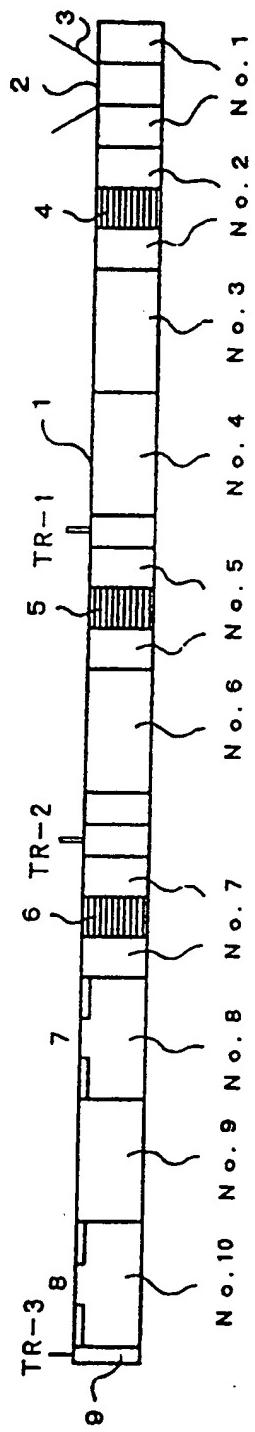
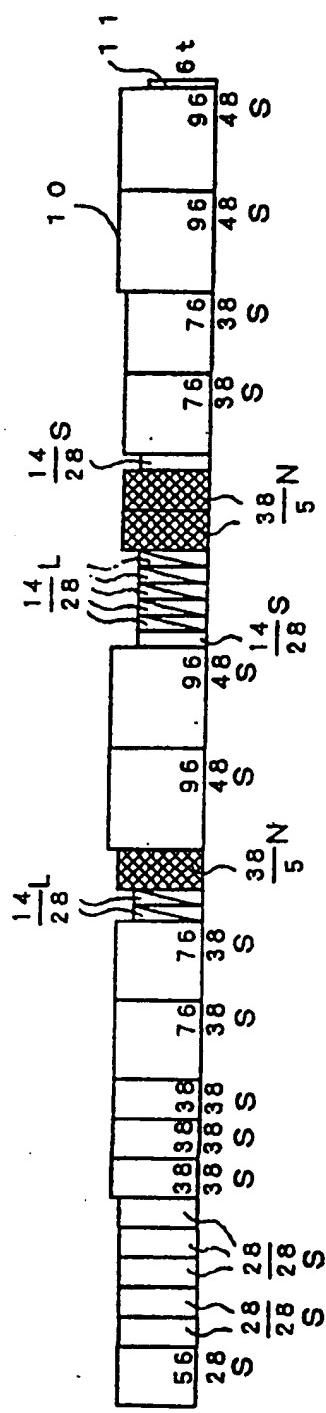


FIG. 2



全長 1244 mm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.C1 ⁶ C08F291/00, C08F265/06 // (C08F291/00, C08F220:14) (C08F265/06, C08F220:14)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.C1 ⁶ C08F251/00-292/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 8-245854, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 24 September, 1996 (24. 09. 96), Claims (Family: none)	1-10
X Y	JP, 5-194680, A (Rohm and Haas Co.), 3 August, 1993 (03. 08. 93), Claims & EP, 527605, A1 & US, 5312575, A	1-5 6-10
X Y	JP, 5-17654, A (Kaneka Corp.), 26 January, 1993 (26. 01. 93), Claims (Family: none)	1-5 6-10
X Y	JP, 2-225510, A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 7 September, 1990 (07. 09. 90), Claims ; page 4, upper left column, lines 7 to 10, lower right column, lines 2, 3 & EP, 368244, A2 & US, 5183859, A	1-5 6-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 26 August, 1998 (26. 08. 98)		Date of mailing of the international search report 8 September, 1998 (08. 09. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/02664

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl[°] C08F 291/00, C08F 265/06// (C08F 291/00, C08F 220:14)
 (C08F 265/06, C08F 220:14)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl[°] C08F 251/00-292/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 8-245854, A (三菱レイヨン株式会社) 24. 9月. 1996 (24. 09. 96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
XY	JP, 5-194680, A (ローム アンド ハース カンパニー) 3. 8月. 1993 (03. 08. 93), 特許請求の範囲 & EP, 527605, A1 & US, 5312575, A	1-5 6-10
XY	JP, 5-17654, A (鐘淵化学工業株式会社) 26. 1月. 1993 (26. 01. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5 6-10

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたものの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 08. 98

国際調査報告の発送日

08.09.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

一色 由美子



4 J 7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 2-225510, A (武田薬品工業株式会社) 7. 9月. 1990 (07. 09. 90), 特許請求の範囲, 第4頁左上欄7 行目～10行目, 第4頁右下欄2行目～3行目 & EP, 368 244, A2 & US, 5183859, A	1-5
Y		6-10